

DANMARK



(45) Patent Meddelt d 9 - 3 - 1982

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 149881 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

Patentdirektoratet
Kopiservice



(21) Patentansøgning nr.: 5467/82

(22) Indleveringsdag: 09 dec 1982

(41) Alm. tilgængelig: 10 jun 1984

(44) Fremlagt: 20 okt 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *DANSK ETERNIT-FABRIK A/S; Ålborg, DK.

(72) Opfinder: Niels *Bach; DK, Thorkild *Bentsen; DK.

(51) Int.Cl.: C 04 B 20/00

C 04 B 16/02

// C 04 B 16/12

(74) Fuldmægtig: F. L. Smidh & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af cellulosefibre
til anvendelse ved fremstilling af fiberforstærke-
d formgenstande

(57) Sammendrag:

5467-82

Fiberbundter af naturlige cellulosefibre, fortrinsvis
taver af bast- eller bladfibre, især af hør og hørblår, med
et E-modul større end 50 GPa afkortes, hvorefter de forpulpes
og defibrilleres mekanisk eller forpulpes halvkemisk og defi-
brilleres ved våd formalin. Herved fås fibre eller fiber-
bundter med et E-modul større end 50 GPa, en maksimumslængde
på 25, fortrinsvis 15, især 10 mm, som fortrinsvis er forma-
let til en finhed på 25-70, især 35-55°SR, og som er veleg-
nede som fiberarmeringsmateriale i formgenstande med en
grundmasse af hardet uorganisk bindemiddel indeholdende
mindst 0,5, fortrinsvis mindst 3 vægt% af nevnte fibre.

DK 149881 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1 omhandlede art til fremstilling af cellulosefibre til brug ved fremstillingen af fiberforstærkede formgenstande med en grundmasse af hærdet, uorganisk bindemiddel, f.eks. i form af forskellige, kendte typer cement, eventuelt tilsat naturlige eller kunstige puzzolaner, kalk og/eller gips.

Ved fremstilling af sådanne formgenstande, f.eks. byggeplader, er det kendt at anvende en række forskellige fibre. Et af de vigtigste eksempler på sådanne fiberforstærkede produkter er asbestcementplader.

De mest anvendte metoder til fremstilling af disse er Hatschek- og Magnanimetoden.

Fælles for disse to metoder og andre mindre hyppigt anvendte metoder såsom Head Box metoden og Fourdrinier metoden er, at de omfatter tre trin: først fremstilles en vandig oplæmning af cementpartikler og asbestfibre, derpå fremstilles grønne formgenstande ved afvanding ved frasugning af overskydende vand, og derefter hærdes de grønne formgenstande til de færdige produkter, f.eks. ved varmehærdning, autoklaving eller ved stueterminatur.

Asbestfibre har særlige egenskaber, der ikke blot manifesterer sig ved gode styrkeegenskaber hos det færdige produkt, men også ved fremragende egenskaber under pladefremstillingsprocesserne.

Forskellige begrænsninger i brugen af asbestfibre har imidlertid nødvendiggjort udviklingen af alternative fiberforstærkede materialer, som kan fremstilles på de maskiner, der anvendes ved fremstillingen af asbestcementprodukter, men som er forstærket med asbestfrie fibre.

Talrige fibre, f.eks. syntetiske uorganiske fibre, såsom mineraluld-, glas-, carbon- og stålfibre, syntetiske organiske fibre, såsom polyester-, polyvinyl-, polyethylen-, polypropylen-, og polyacrylamidfibre, og naturlige organiske fibre, især vegetabiliske fibre, samt blandinger af disse, er blevet foreslægt til erstatning af asbestfibre, jvf. de danske patentansøgninger nr. 1924/78, 4926/78 og 3472/81, de tyske patentansøgninger nr. DEOS 2042607, 3019900, 2816457, 2247616 samt "Silikattechnik", bind 31 (1980), hefte 7, side

196-200.

Vegetabilske fibre klassificeres efter deres herkomst som træfibre, f.eks. fra birk, fyr og gran, som frø- og frugthårsfibre, f.eks. kokus- og bomuldsfibre, som bladfibre, f.eks. sisalfibre og abacafibre, og som bastfibre, f.eks. hør-, hamp-, og jutefibre. Bortset fra en række frø- og frugthårsfibre, bl.a. bomuldsfibre, der forekommer som enkeltfibre, dvs. adskilte aflange planteceller, såkaldte tracheider, med en cellevæg, der hovedsagelig er opbygget af mikrofibriller af cellulose, forekommer hovedparten af de vegetabilske fibre i fiberbundter eller taver, dvs. bundter af tracheider, hvor de enkelte fibre eller tracheider er sammenbundet af intercellulært materiale, der i hovedsagen består af lignin.

Ved mekanisk behandling, f.eks. vådformaling, kan fiberbundterne opsplittes i mindre fiberbundter omfattende et lavere antal fibre. Denne fremgangsmåde er imidlertid ikke velegnet til fremstilling af enkeltfibre.

Enkeltfibrene kan udvindes af fiberbundterne ved kemisk eller mekanisk behandling, kaldet forpulping eller defibrering, idet den intercellulære lignin bringes på opløselig form, hvorved de enkelte fibre kan frigøres. Behandlingen foretages i vandig opslæmning, hvorved der fremkommer en vandig pulp af enkeltfibre.

Hvis ligninet opløses i en sådan grad, at de enkelte fibre kan frigøres med en ubetydelig indsats af mekanisk energi, er der tale om kemisk defibrering, men hvis ligninopløsningsprocessen afbrydes tidligere, må der anvendes et større mekanisk arbejde for at frigøre enkeltfibrene. Sidstnævnte defibrering kaldes halvkemisk defibrering.

Kemisk og halvkemisk total eller partial defibrering af plantefibre, bl.a. fibre af hør og hamp, er bl.a. kendt fra beskrivelserne til de danske patenter nr. 67115, 68770, 69543, dansk patentansøgning nr. 2715/82, fransk patent nr. 2449071, engelsk patent nr. 1089777, svensk patent nr. 19110, de tyske patenter nr. 879147 og 905777 og tysk fremlæggelseskrift nr. 1132287.

Der kendes og anvendes talrige typer af ligninopløsende kemisk behandling af vegetabilsk cellulose, bl.a. kogning

med sulfat i både surt og basisk miljø, kaldet henholdsvis bisulfat- og monosulfatmetoden, men fælles for alle metoder er, at der ikke blot foregår oplosning af intercellulær lignin, men også hydrolyse og anden nedbrydning af cellulosen i de enkelte celler samt oplosning af intracellulær lignin, hvilket kan resultere i reducerede udbytter af enkeltfibre og degradering af disse.

Ved anvendelsen af totalt eller partielt, mekanisk, kemisk eller halvkemisk defibrerede vegetabiliske fibre som armeringsfibre i formgenstande med cementgrundmasse, kan vandopløselige hydrolyseprodukter på uheldig måde fungere hærdnings- og afbindingsretarderende på cementen, således at det kan blive nødvendigt at kompensere herfor ved tilsætning af hærdnings- og afbindingsaccelererende stoffer.

Det er endvidere kendt, at man kan modifcere bl.a. cellulosefibres fysiske egenskaber ved, at fiberbundter af sådanne naturlige fibre, fortrinsvis taver af bast- eller bladfibre med et E-modul større end 50 GPa (f.eks. hampfibre), underkastes en afkortningsproces, fortrinsvis tør desintegrering, hvorefter de afkortede fiberbundter defibreres helt eller delvist og defibrilleres ved mekanisk forpulping eller ved halvkemisk forpulping, omfattende en vådkemisk behandling, fortrinsvis ved forhøjet temperatur, efterfulgt af vådformaling, hvorpå de defibrerede og defibrillerede fibre vaskes med vand.

Endelig er det kendt at modifcere fibres, bl.a. planstefibres, fysiske og kemiske egenskaber ved imprægnering, jvf. GB patentansøgningerne nr. 2035286 og 2073167.

Imidlertid har ingen af de forsøg, hvor man har søgt at erstatte asbestfibre med kun én slags fibre af anden type, været fuldstændigt vellykkede.

Der opstår ofte betydelige problemer under fremstillingsprocessen, da det har været vanskeligt at tilvejebringe en tilnærmelsesvis homogen fordeling af fibrene i opslæmningen; således udviser både glasfibre, cellulosefibre og en række plastfibre en udpræget tilbøjelighed til at klumpe sig sammen i stedet for at fordele sig jævnt i opslæmningen. Tilbøjeligheden til dannelse af klumper vokser især med falde-

de v/t forhold (v/t = vand/tørstof), stigende fiberkoncentration og tiltagende fiberlængde og -elasticitet.

Et andet problem optræder under afvandingen, hvor f.eks. glasfibre og de fleste plastfibre ikke er i stand til at tilbageholde bindemiddelpartiklerne, som derfor frasuges sammen med vandfasen. Denne ringe retentionsevne kommer også til udtryk i en inhomogen pladestruktur.

Det er blevet foreslået at forbedre opslæmningens egenskaber ved tilsætning af diverse additiver, såsom 10 organiske flokkuleringsmidler, dispergeringsmidler, befugningsmidler, fortykningsmidler og plastificeringsmidler.

Herved kan visse problemer elimineres, men ofte med den pris, at andre problemer bliver mere udtalte.

Den til grund for opfindelsen liggende opgave går derfor ud på at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af cellulosefibre til anvendelse i fiberforstærkede formgenstande af den forannævnte art, og hvor fibrene ikke udviser de ovenomtalte ulemper.

Opgaven løses ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, 20 som er angivet i krav 1's kendetegnende del. Hidtil er en sådan behandling eksempelvis sket ved en sur bisulfitproces eller en højalkalisk kraftproces med opløsning og udvaskning af hovedparten af både den intercellulære og intracellulære lignin resulterende i en cellulosefiberpulp med lavt udbytte 25 og høj porositet og hermed følgende høj vandabsorptionsevne, som er en fordel ved papirfremstilling. Herunder har man måttet acceptere en vis degradering af fibrene og en svækelse af disse styrkeegenskaber, som følge af hydrolyse og fjernelse af intracellulært lignin under de sure eller høj- 30 alkaliske kemiske forpulpnings- og blegningsprocesser.

Det har nu overraskende vist sig, at der ved en mild, halvkemisk forpulpningsproces af de tidligere nævnte højmodulfibre, ved hvilken fibrene behandles med en vandig alkalisisk monosulfit fortrinsvis ved forhøjet temperatur efterfulgt af en mekanisk defibrering og vandig udvaskning af uopløste stoffer samt en defibrillering ved vådformaling især til en finhed på 25-70, fortrinsvis 35-55°SR, opnås en fiberpulp med et udbytte på mindst 70%, hvorved de foran-nævnte ulemper ved de hidtidige fremstillingsmetoder, her-

under degradering og svækkelser af fibrene undgås. Det har desuden overraskende vist sig, at sådanne mildt behandlede, højudbytte fibre er særligt velegnede til anvendelse i fiber-forstærkede formgenstande af den forannævnte art, selvom
5 fibrene ikke opfylder alle de egenskaber, der måtte være ønskværdige, når der er tale om papirfremstilling. Ved våd-formalingen friggøres fibrene, idet der samtidig tilvejebringes en fordelagtig defibrillering, og ved udvaskningen fjernes de opløste ligninforbindelser og sukkerforbindelser
10 fra fibermassen. Denne udvaskning er særdeles vigtig, fordi disse forbindelser ellers vil kunne påvirke hærdningsforløbet af den i formgenstandene benyttede cement på ukontrollerbar vis.

Som udgangsmateriale anvendes fiberbundter, fortrinsvis
15 i form af taver af visse bast- og bladfibre, især hør (med E-modul større end 80 GPa), abaca (med E-modul større end 50 GPa), hamp (med E-modul større end 50 GPa) og ramie (med E-modul større end 50 GPa), hvor alle E-moduler er angivet for tørre fibre. På grund af den relative lave pris er oliehør og
20 blår fra spindelhør et særligt foretrukket udgangsmateriale. Særligt foretrukket er endvidere blår fra vandrødnet hør.

Da taver af bast- og bladfibre som oftest indeholder fibre med længder på mindst 100 mm, er det hensigtsmæssigt at afkorte dem før defibreringen, f.eks. ved chopping og/eller
25 slaglemøllebehandling.

De optimale driftsbetingelser for den halvkemiske behandling er angivet i krav 2. Det er særligt fordelagtigt at gennemføre behandlingen således, at der fås et fibertørstof-udbytte på mindst 70% før våd formalining. Dette kan opnås ved
30 tilsætning af kun små kemikaliermængder og kort reaktionstid ved de forhøjede temperaturer efterfulgt af mekanisk defibrering.

Den våde formalining gennemføres fortrinsvis som angivet i krav 3.

35 Da formålet med den våde formalining blot er mekanisk frigørelse af de enkelte fibre samt defibrillering af disse, foretages denne fortrinsvis i en defibrator eller "refiner", såsom en skiverefiner, der ikke i væsentlig grad overklipper fibrene.

Kolloide dispergeringsmidler i grundmassen:

Attagel R 150 : Kommercielt tilgængeligt kolloidt,
nåleformet attapulgus lerprodukt,
specifik overflade: 210 m²/g.

5 Lerslam Rørdal : Kolloid vandig opslæmning fremstillet
af uraffineret sedimentær moræneler-
type, specifik overflade: 25 m²/g,
40 vægt% tørstof.

Filtreringshjælpe-

10 midler:
NYAD R G : Nåleformede krystaller af Wollastonit
længde: ca. 22 micron,
længde/diameterforhold: 5-15.

15 Fibre ifølge opfindelsen blev fremstillet ved labora-
torieforsøg og i fuld industriel skala.

Fiberforstærkede plader blev fremstillet ved laborato-
rieforsøg og på en Hatschekmaskine i fuld industriel skala.

20 Laboratorieforsøg:Halvkemisk fiberfremstillingsprocedure:

Fiberafkortning: Hørblår af dug- eller vandrøgnet hør blev
afkortet til overskårne taver med en gennemsnitslængde på ca.
10 eller 20 mm i en slaglemølle af fabrikatet "Matador" for-
synet med et 25 eller 40 mm sold ved 2800 omdrejninger pr.
min..

Kemisk behandling: En afmålt mængde afkortet hørblår blev
anbragt i en laboratorieautoklav med et volumen på 40 liter
sammen med 20 kg vandig behandlingslud. Derpå tilledtes damp
til et arbejdstryk på 6,3 ata. svarende til en behandlings-
temperatur på 160°C. Blandingen underkastedes blid omrø-
ring, idet man lod autoklaven rotere med ca. én omdrejning
pr. min. Temperaturen blev fastholdt på 160°C ved ekstern
opvarmning. Efter kogning i 60 min. afspændtes autoklaven, og
den fremkomne pulp blev udtaget og vasket med 3x20 liter
vand.

Mekanisk behandling: Efter fortynding af den udvaskede lud
til en tørstofkoncentration på 2% underkastedes denne refi-

Formalingen gennemføres fortrinsvis som angivet i krav
4 og 5.

I det følgende illustreres opfindelsen nærmere ved
en række eksempler.

5 Der anvendes nedenstående materialer i eksemplerne:

Hydrauliske uorganiske bindemidler i grundmassen for fiber-forstærkede formgenstande:

- 10 LSC cement : Sulfatbestandig Portlandcement med lavt alkaliindhold, specifik overflade (Blaine) ca. $3400 \text{ cm}^2/\text{g}$, C₃A indhold ca. 1,5%.
- 15 E cement : En speciel grov Portlandcement, specifik overflade (Blaine) ca. $2600 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Puzzolan additiver i grundmassen:

- 20 Silicastøv : Fint filterstøv fra elektrotermisk produktion af silicium eller ferrosilicium. SiO₂ indhold: 80-95%, specifik overflade: ca. $25 \text{ m}^2/\text{g}$, middelpartikeldiameter: ca. 0,1 micron.

25

Cellulosefibre:

- BO cellulosefibre : Blegede cellulosefibre (Betula) med en formalingsgrad på ca. 50°SR, længde: ca. 1,3 mm, diameter: ca. 30 micron.
- 30 AO cellulosefibre : Cellulosefibre (Pinus) (Kraft-cellulose), længde: kortere end 4 mm, diameter: ca. 35 micron.
- Hør-, hampfibre : Fibre fremstillet som beskrevet i eksempel 1.
- 35 Krenit R-fibre : Polypropylenfibre fremstillet udfra polypropylenfilm strakt i forholdet ca 1:17 og fibrilleret på en nålevalse som beskrevet i eksempel 4 i WO ans. nr. PCT/DK79/00047.

Kolloide dispergeringsmidler i grundmassen:

Attagel R 150 : Kommercielt tilgængeligt kolloidt,
nåleformet attapulgus lerprodukt,
specifik overflade: $210 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 Lerslam Rørdal : Kolloid vandig opslæmning fremstillet
af uraffineret sedimentær moræneler-
type, specifik overflade: $25 \text{ m}^2/\text{g}$,
40 vægt% tørstof.

Filtreringshjælpe-

10 midler:
NYAD R G : Nåleformede krystaller af Wollastonit
længde: ca. 22 micron,
længde/diameterforhold: 5-15.

15 Fibre ifølge opfindelsen blev fremstillet ved labora-
torieforsøg og i fuld industriel skala.

Fiberforstærkede plader blev fremstillet ved laborato-
rieforsøg og på en Hatschekmaskine i fuld industriel skala.

Laboratorieforsøg:Halvkemisk fiberfremstillingsprocedure:

Fiberafkortning: Hørblår af dug- eller vandrøgnet hør blev
afkortet til overskårne taver med en gennemsnitslængde på ca.
10 eller 20 mm i en slaglemølle af fabrikatet "Matador" for-
synet med et 25 eller 40 mm sold ved 2800 omdrejninger pr.
min..

Kemisk behandling: En afmålt mængde afkortet hørblår blev
anbragt i en laboratorieautoklav med et volumen på 40 liter
sammen med 20 kg vandig behandlingslud. Derpå tilledtes damp
30 til et arbejdstryk på 6,3 ata. svarende til en behandlings-
temperatur på 160°C . Blandingen underkastedes blid omrø-
ring, idet man lod autoklaven rotere med ca. én omdrejning
pr. min. Temperaturen blev fastholdt på 160°C ved ekstern
opvarmning. Efter kogning i 60 min. afspændtes autoklaven, og
35 den fremkomne pulp blev udtaget og vasket med 3x20 liter
vand.

Mekanisk behandling: Efter fortynding af den udvaskede lud
til en tørstofkoncentration på 2% underkastedes denne refi-

nerbehandling i en trigonal keglerefiner med recirkulation, og man udtog prøver fra tid til anden. Finheden af pulpen målt i °SR blev bestemt for de udtagne prøver, og refiner-behandlingen blev standset, når den ønskede finhed var opnået. Den herved dannede fine pulp blev derpå underkastet en sidste vask og enten anvendt direkte til cementpladefremstilling eller tørret til ark eller stykformet materiale.

10 Eksempel 1.

Fremstilling af fibre ifølge opfindelsen ved halvkemisk forpulning.

Denne arbejdsgang anvendtes med forskellige typer behandlingslud. Den kemiske sammensætning af behandlingsluden, vægtforholdet råvare/lud (råvare på tørstofbasis) og resultaterne af behandlingen fremgår af nedenstående tabel I.

Pladefremstillingsprocedure.

20 Pulpoparbejdning: Der fremstilledes en opløsning af 20g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og 30 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 10000 ml deioniseret vand. Opløsningen indførtes i en laboratoriehollænder af typen Valley. En mængde defibrerede hørfibre svarende til en tørstofmængde på 60 g tilsattes opløsningen, og hollænderen kørte med belastning i 10 minutter. Derpå tilsattes ca. 20 g attagel og en mængde lerslam Rørdal svarende til ca. 60 g tørstof til den vandige pulp af defibrerede, defibrillerede hørfibre, hvorefter hollænderen kørte i 5 min. uden belastning. Derpå tilsattes 20 g BO-cellulosefibre og 10 g Krenit-fibre, hvorefter hollænderen kørte i 5 min. uden belastning.

30

Fremstilling af opslæmning: Fiberpulpen overførtes til kartret i en Diaf mixer, hvor der samtidig blev tilsat 100 g Nyad G og 730 g E cement. Den resulterende blanding omrørtes ved 4000 omdr./min i 5 min..

5 Fremstilling af grønne plader: Portioner af denne opslæmning svarende til en tørstofmængde på 109 g afvandedes i et filtreringsapparat, sugetryk 200 mm Hg. De resulterende filterkager pressedes til grønne plader i en Johns-Manville plade presse ved 10 MPa.

10 Fremstilling af hærdede plader: De grønne plader hærdedes til hærdede plader på følgende måde: De grønne plader anbragtes på en glasplade og opbevaredes i en fugtighedskasse i 24 timer, relativ fugtighed: ca. 95%, temperatur 25°C. Derefter nedsænkedes pladerne i vand i 6x24 timer, temperatur: 25°C.

15 Eksempel 2.

Sammenligning af plader ifølge opfindelsen og plader fremstillet ifølge kendt teknik.

20 Der blev gennemført en række laboratorieforsøg med fremstilling af plader ifølge den ovenfor beskrevne plade fremstillingsprocedure dels under anvendelse af de i eksempel 1 beskrevne hørfiberpulpe, dels under anvendelse af en tilsvarende hampfiberpulp ifølge opfindelsen fremstillet på tilsvarende måde, dels til sammenligningsformål med en AO-fiberpulp (samme mængde tørstof tilsat som ved de hørfiberarmerede plader).

25 Afprøvningsprocedure: Efter 7 døgn blev pladerne taget op fra vandhærdningen. Halvdelen af pladerne blev afprøvet ved 4-punkts bøjetrækforsøg i vandmættet tilstand. Den anden halvdel blev udtørret ved 105°C i 48 timer og blev ligeledes afprøvet ved 4-punkts bøjetrækforsøg. Rumvægt, proportionalitetsbøjetrækstyrken og brudbøjetrækstyrken blev målt i våd og tør tilstand.

30 Forsøgsresultaterne fremgår af tabel II, hvor "BT-knæk" angiver den maksimale trækspænding ved den tilstand, hvor matricen begynder at revne, d.v.s. undergår irreversibel forandring, og hvor "BT-max" angiver den maksimale trækspænding ved bøjning ved maksimal belastning.

35 Man ser, at pladerne fremstillet udfra hørkog nr. 9, hvor kogeludens slut-pH-værdi er mindre end 7, har de dårlig-

ste styrkeegenskaber blandt de hørfiberarmerede plader, samt at de AO-fiberarmerede plader tydeligt har de dårligste styrkeværdier.

Der blev endvidere fremstillet hørfiberarmerede plader udfra mekanisk forpulpede og defibrillerede fibre.

Fremstillingen foregik på følgende måde:

Hørblår af dugrødnet skætteblår blev afkortet til en længde på 10-20 mm i en klippemaskine og derpå defibrilleret og delvis defibreret ved behandling i 10 min. i en laboratoriehollænder med belastning i vandig opslæmning med et tørstofindhold på ca. 0,6 vægt%.

Derpå fremstilledes plader med følgende receptur: 6% hørfibre, 10% NYAD G, 1% Attagel, 5% lerslam Rørdal, 1% $(Al)_2(SO_4)_3$, 10% silicastøv og 67% LSC cement.

Til fiberpulpen blev først tilsat Attagel og lerslam Rørdal, derpå $(Al)_2(SO_4)_3$, dernæst silicastøv og til sidst Nyad G og LSC cement. Vand/tørstofforholdet var ca. 10:1.

De grønne plader blev fremstillet og hærdet som beskrevet i pladefremstillingsproceduren.

De hærdede pladers fysiske egenskaber blev målt som beskrevet i afprøvningsproceduren med følgende resultat:
Rumvægt, våd,: 1,62 g/cm³; BT-knæk, våd: 9,2 MPa; BT-max, våd: 16,1 MPa. Rumvægt, tør,: 1,53 g/cm³; BT-knæk, tør: 25 19,2 MPa; BT-max, tør: 24,4 MPa.

Eksempel 3.

Der blev gennemført en serie laboratorieforsøg til belysning af relationen mellem hørfiberarmerede cementpladers styrkeegenskaber og hørfiberpulpens finhed målt i °SR.

Pladerne blev fremstillet som beskrevet i pladefremstillingsproceduren dog med følgende modificerede receptur: 6% hørfibre, 10% NYAD G, 2% Attagel 150, 10% Silicastøv og 72% LSC cement under anvendelse af hørkog 13, som blev formalet til en række finheder fra 12 til 72°SR.

Forsøgsresultaterne fremgår af tabel III.

Man ser, at pulp med lave SR-værdier ikke giver de bedste styrkeegenskaber, formentlig på grund af klumpedannelse, og at pulp med SR-værdier over 70 heller ikke giver de

bedste styrkeegenskaber, formentlig fordi formalingen formindsker gennemsnitslængden af fibrene, hvilket fører til dårligere fastholdelse i matricen.

5 Forsøg i industriel skala:

Halvkemisk fiberfremstilling:

Dugrødnet hørskætteblår blev afkortet i en klippemaskine til en længde på ca. 10-20 mm, hvorpå den afkortede hør behandledes i en slaglemølle med et sold på 40 mm. Det herved fremkomne materiale indførtes i en roterende autoklav ved hjælp af en blandesnegl, gennem hvilken behandlingsluden samtidig blev tilsat. Der arbejdedes med en charge bestående af 2360 kg hør, beregnet på tørstofbasis, og 5905 kg vandig lud indeholdende 3 vægt% NaOH og 10 vægt% Na₂SO₃. Chargen blev behandlet i 60 min. ved 6,3 ata. og 160°C.

Den herved fremkomne pulp blev fortyndet med vand til en tørstofkoncentration på ca. 2% og underkastet en defibrilléringsbehandling i en Black Clawson skiverefiner, indtil der fremkom en pulp med en finhed på 42°SR. Denne pulp blev vasket grundigt med vand på en vaskesigtecyylinder.

Fremstilling af plader på en Hatschekmaskine.

En mængde af den vaskede pulp med et tørstofindhold på ca. 2% svarende til 135 kg tørstof blev indført i en 7m³ 25 Solvo hydropulper. Derefter blev pulpen refinet i en Black Clawson skiverefiner indtil den fik en finhed på ca. 45°SR. Derpå blev 225 kg silicastøv tilsat pulpen, og blandingen blev behandlet i hydropulperen i 10 min.. Derpå tilskiftedes 45 kg Attagel 150, og der blev blandet i 5 min.. Dernæst udtømtes blandingen i et massekar. 1913 kg blanding blev udtaget fra massekarret og blandet med 500 kg LSC cement og 68 kg NYAD G i 10 min., hvorefter der blev tilsat vand til en totalvægt på 6900 kg.

Den fremkomne slam blev på kendt vis forarbejdet til 35 plane plader på en Hatschekmaskine.

Til sammenligning fremstillede plader, hvor hørfibrene erstattedes med samme mængde uformalede AO-cellulosefibre.

Ved fremstilling af bølgeplader udfra 6 mm tykke grønne plader konstaterede man for de AO-fiberarmerede pladers

vedkommende forekomst af revnedannelse på bølgetoppene, medens pladerne ifølge opfindelsen var langt mere plastiske og udviste glat, revnefri overflade.

Ved bølgning af 9 mm tykke grønne plader, viste det sig, at de AO-fiberarmerede plader udviste voldsomme revner, medens pladerne ifølge opfindelsen udviste glat, revnefri overflade.

TABEL I

Hørkog nr	vægt% tørstof	2	3	6	7	Hamp
NaOH	12					
5 Na ₂ CO ₃	- -					5
10 Na ₂ SO ₃	- -	3				14
15 Na ₂ S ₂ O ₅	- -					
15 NH ₃	- -		6	3	6	
15 (NH ₄) ₂ SO ₃	- -		4,5	9	9	
15 Total SO ₂	- -	1,5	2,5	5	5	7
20 Slagleformaling, sold i mm	25	40	25	25	10mm choppet	
20 Forhold råvare/lud	1:1,4	1:4	1:4	1:4	1:1,4	
20 pH i lud efter kogn.	11,9	8,9	7,3	8,7	8,2	
25 % udbytte efter 1. vask	49,8	71,1	66,8	75,2	77,2	
25 ^o SR før sidste vask	20	90	83	61	40	
25 ^o SR efter sidste vask	16	76	50	23	30	

TABEL I (fortsat)

Hørkog nr	9	10	11	12	13
NaOH vægt% tørstof		3			3
5 Na ₂ CO ₃ - -			4		
Na ₂ SO ₃ - -		10	10	10	10
10 Na ₂ S ₂ O ₅ - -	5				
NH ₃ - -					
(NH ₄) ₂ SO ₃ - -					
15 Total SO ₂ - -	3,3	5	5	5	5
Slagleformaling, sold i mm	25	40	40	40	40
20 Forhold råvare/lud	1:4	1:1,4	1:1,4	1:1,4	1:2,5
pH i lud efter kogn.	5,7	8,9	7,7	6,8	9,1
25 % udbytte efter 1. vask	75,8	70,2	73,4	88,0	80,5
OSR før sidste vask	40	32	33	31	
OSR efter sidste vask	17	25	18	17	

TABEL II

Hør-kog nr.	Rumvægt, våd, g/cm ³	BT-knæk, våd, MPa	BT-max, våd, MPa	Rumvægt, tør, g/cm ³	BT-knæk, tør, MPa	BT-max tør, MPa
5	2	1,51	7,8 (0,2)	13,0 (0,7)	1,47	14,6 (1,5)
10	3	1,52	7,1 (0,6)	13,5 (0,5)	1,47	12,5 (1,5)
15	6	1,51	7,5 (0,6)	13,4 (1,3)	1,48	14,4 (0,8)
20	7	1,53	8,3 (0,8)	12,6 (0,7)	1,50	16,4 (1,0)
25	9	1,51	6,9 (0,3)	12,1 (0,8)	1,47	11,0 (2,4)
30	10	1,52	8,6 (0,6)	13,2 (0,8)	1,50	14,1 (1,4)
35	11	1,49	7,3 (0,7)	13,8 (0,8)	1,45	13,7 (1,1)
40	12	1,50	7,8 (0,9)	13,0 (0,3)	1,46	15,1 (1,4)
45	13	1,55	8,2 (1,3)	13,6 (0,4)	1,51	14,4 (2,2)
50	Hamp	1,48	7,0 (0,6)	11,3 (0,7)	1,47	15,4 (1,1)
	AO-fibre	1,50	6,6 (1,0)	12,7 (1,2)	1,44	11,2 (1,7)
						17,9 (0,5)

Alle angivne værdier er middelværdier af 5 målinger.
 Spredningen på rumvægtene er ca. 0,02 - spredningen på BT-knæk- og BT-max-værdierne er angivet i parentes.

TABEL III

Finhed i °SR	Rumvægt, våd, g/cm ³	BT-knæk, våd, MPa	BT-max, våd, MPa	Rumvægt, tør, g/cm ³	BT-knæk, tør, MPa	BT-max tør, MPa
5	12	1,68	10,4 (1,2)	13,4 (2,0)	1,56	12,9 (2,3)
	16	1,66	11,2 (1,1)	15,0 (0,4)	1,62	19,5 (0,9)
	42	1,65	12,1 (0,8)	16,6 (0,9)	1,61	24,9 (3,0)
10	57	1,64	12,7 (0,9)	17,2 (1,2)	1,59	22,5 (1,4)
	68	1,65	13,5 (1,7)	17,3 (0,9)	1,58	27,1 (0,9)
	72	1,63	11,7 (1,0)	16,0 (0,8)	1,56	23,4 (1,5)
15						
20						

De angivne værdier af rumvægt og BT-knæk og -max er middelværdier af mindst 4 målinger. Spredningen på rumvægtene er ca. 0,04. Spredningen på BT-knæk- og BT-max-værdierne er angivet i parentes.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af cellulosefibre, fortrinsvis taver af bast- eller bladfibre med et E-modul større end 50 GPa for fibre målt i tør tilstand, til anvendelse ved fremstilling af fiberforstærkede formgenstande med en grundmasse af hærdet uorganisk bindemiddel, hvilken fremgangsmåde omfatter forkortning af fibrene, fortrinsvis ved tør desintegrering med efterfølgende fortrinsvis halvkemisk forpulpning eller defibrering og vaskning af fibrene med vand, kendtegnet ved, at forpulpningen eller defibreringen udføres ved en alkalisk monosulfitproces, hvorhos de kemisk behandlede fibre frigøres fra hverandre samt defibrilleres ved en våd formalining, hvorpå de defibrerede og defibrillerede fibre vaskes med vand.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendtegnet ved, at den alkaliske monosulfitproces gennemføres ved 135-175°C med natrium-, kalium-, eller ammoniumsulfit med til-sætning af natrium- eller kaliumhydroxid eller -carbonat eller ammoniak i vandig opløsning og med en slut-pH-værdi større end 7, fortrinsvis mellem 7 og 11.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, kendtegnet, ved, at den våde formalining gennemføres med en pulp med en tørstofkoncentration på 0,5-5%, fortrinsvis 1-2%.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, kendtegnet ved, at den våde formalining foretages i en defibrator eller "refiner", der ikke i væsentlig grad overklipper fibrene, såsom en skiverrefiner.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, kendtegnet ved, at der formales til en finhed på 25-70, fortrinsvis 35-55°SR.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 2715/82 (§ 2.2.2)
BE patenter nr. 873042, 876407
FR offentliggørelsesskrift nr. 2449071
FR patenter nr. 2016301, 2317250
GB patent nr. 1089777
US patent nr. 2623828.

Langkjær København